

HIGH-PERFORMANCE SILVER GRAIN DIFFUSING ELECTRODE AND REACTION-BED MATERIAL FOR THE ELECTRODE

Patent number: JP2000212788
Publication date: 1999-12-13
Inventor: FURUYA CHOICHI
Applicant: FURUYA CHOICHI;; TOAGOSEI CO LTD;; MITSUI CHEMICALS INC;; KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C25B11/03; C25B11/08
- european:
Application number: JP19990014558 19990122
Priority number(s): JP19990014558 19990122

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP2000212788

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-performance silver grain diffusing electrode in which a fine silver grain and a fine PTFE grain are sufficiently mixed and dispersed and without the resistance of a reaction bed being increased and to furnish the reaction-bed material for the electrode. **SOLUTION:** This silver grain diffusing electrode having a reaction-bed using silver as catalyst has the reaction bed admixed with a fine scaly silver grain having 1-50 μm size and $\leq 0.3 \mu\text{m}$ thickness and/or a fine linear silver grain having $\leq 0.3 \mu\text{m}$ diameter and 1-5 μm length. The reaction-bed material for a silver grain diffusing electrode is prepared by mixing an aq. dispersion of a fine scaly silver grain having the same size as above and $\leq 0.3 \mu\text{m}$ thickness and/or a fine linear silver grain with another aq. material dispersion of PTFE and then self-organizing the mixture with alcohol.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212788

(P2000-212788A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 5 B 11/03		C 2 5 B 11/03	4 K 0 1 1
11/08		11/08	Z

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平11-14558	(71)出願人	000165952 古屋 長一 山梨県甲府市北口1-6-24-604
(22)出願日	平成11年1月22日(1999.1.22)	(71)出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
		(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(74)代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高性能な銀系ガス拡散電極及びその電極用の反応層原料

(57)【要約】

【課題】 銀微粒子とPTFE微粒子の混合分散が高く、それでも反応層の抵抗が増加しない高性能な銀系ガス拡散電極及び銀系ガス拡散電極用の反応層原料を提供することを目的とする。

【解決手段】 触媒として銀を用いた反応層を有するガス拡散電極において、大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下の線状銀微粒子を添加した反応層を有することを特徴とする銀系ガス拡散電極。前記の大きさで厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で前記の長さの線状銀微粒子が分散した水性分散液を、PTFEディスパージョンを含む他の原料の水性分散液と混合した後、アルコールで自己組織化する事で作られる銀系ガス拡散電極用の反応層原料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒として銀を用いた反応層を有するガス拡散電極において、大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下の線状銀微粒子を添加した反応層を有することを特徴とする銀系ガス拡散電極。

【請求項2】 大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下の線状銀微粒子が分散した水性分散液を、PTFEディスパージョンを含む他の原料の水性分散液と混合した後、アルコールで自己組織化する事で作られる銀系ガス拡散電極用の反応層原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食塩電解の酸素陰極、アルカリ型燃料電池の酸素極に使用される高性能な銀系ガス拡散電極及びその銀系ガス拡散電極用の反応層原料に関する。

【0002】

【従来の技術】アルカリ性電解液を用いる酸素還元のためなどに用いられているガス拡散電極は、反応層の触媒として銀を用いている。この銀触媒は銀微粒子をそのまま用いたり、カーボンブラック又は酸化物等の微粒子に担持して用いている。これらの触媒はPTFEディスパージョンを結着剤、撈水材として使用する。ここで用いる銀触媒の形状は、電極性能の観点からできるだけ表面積が大きい微粒子であることがよい。そして、このような微粒子をできるだけ小さく容易に製造できる点から、0.1ミクロン程度の球形の銀微粒子又は0.1ミクロン以下のカーボンブラック等の担体に銀を担持したものが使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの銀触媒である微粒子は、PTFE微粒子と混合され、自己組織化した場合、銀微粒子とPTFE微粒子がミクロン以下の小さい状態に分散されるほど、反応に関与する三相帯界面の面積が増加する。その結果、電極性能に優れたガス拡散電極が得られる。しかし、銀微粒子とPTFE微粒子の分散が過多になると、銀微粒子同士の接触がPTFE微粒子の介在により無くなり、酸素還元反応の能力が有っても電子移動ができなくなるため、逆に電極性能は低下する。本発明は、銀微粒子とPTFE微粒子の混合分散が高く、それでもなお高い電極性能を有する高性能な銀系ガス拡散電極及び銀系ガス拡散電極用の反応層原料を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の手段で達成された。

(1) 触媒として銀を用いた反応層を有するガス拡散電極において、大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下の線状銀微粒子を添加した反応層を有することを特徴とする銀系ガス拡散電極。

(2) 大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下の鱗片状銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下の線状銀微粒子が分散した水性分散液を、PTFEディスパージョンを含む他の原料の水性分散液と混合した後、アルコールで自己組織化する事で作られる銀系ガス拡散電極用の反応層原料。

【0005】銀微粒子とPTFE微粒子の混合分散の程度が高くなっても反応層の抵抗が増加しないようにすれば、電極性能は更に向上する。本発明では、従来から用いられている触媒の銀微粒子の導電路のつなぎ役として鱗片状の銀微粒子及び／又は線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上の線状銀微粒子を使用することを主に意図したものであるが、前記の鱗片状の銀微粒子或いは線状銀微粒子自体も触媒としての作用も有するから、これらを触媒の銀微粒子として用いる場合には、これらのいずれか或いは両方だけを反応層の触媒の銀微粒子として用いるようにしてもよい。前記鱗片状銀微粒子は、平たく大きいので反応層内部に分散させれば球形銀微粒子から効率よく電子を受け渡しできる導電体として有効に働く。また、前記線状銀微粒子も導電性を高める点で優れている。これらを単独又は併用して分散して通常の銀微粒子（粒径は非常に小さい）と共存させれば、孤立して電極反応に関与できなかった銀微粒子を酸素還元反応に関与させることができ、その結果、電極性能が向上する。これらのみを使用して通常の球形銀微粒子を使用しない場合も本発明に含まれるが、反応性、つまり表面積の関係で通常の球形銀微粒子を主とし、それに前記鱗片状の銀微粒子又は／及び線状銀微粒子を添加するようにした方がよい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されない。本発明のガス拡散電極及びガス拡散電極用の反応層原料において、鱗片状銀微粒子としては大きさ1ミクロン以上50ミクロン以下で厚さ0.3ミクロン以下のものが用いられるが、中でも（長径／短径）の比やアスペクト比が大きいものが好適に用いられる。（長径／短径）の比としては10～100の範囲のもの、またアスペクト比としては10～500の範囲のものが好ましい。線状銀微粒子としては線径0.3ミクロン以下で長さ1ミクロン以上50ミクロン以下のものが用いられるが、長さがなるべく長いものが好ましく、（長さ／線径）の比は10～1000の範囲が好ましい。また、銀触媒微粒子としては、平均粒

径0.5ミクロン以下の銀コロイド微粒子溶液、親水性カーボンブラックに銀担持したもの、ジルコニア微粒子に銀担持したもの等が使用できる。反応層を形成するに際して、触媒である通常の球形銀微粒子を主とし、それに前記鱗片状の銀微粒子又は／及び線状銀微粒子を添加するようにする場合には、触媒である通常の球形銀微粒子の量を1としたとき、前記鱗片状の銀微粒子又は／及び線状銀微粒子の添加量は重量比で0.05～0.5の範囲とすることができるが、0.2～0.4の範囲が好ましい。

【0007】反応層の形成についてさらに詳しく説明すると、平均粒径0.1ミクロン程度の銀コロイド微粒子溶液に、大きさ10ミクロン、厚さ0.2ミクロンの鱗片状銀微粒子を加えた溶液に界面活性剤を加え、超音波を軽く加え、分散混在させる。前記鱗片状銀微粒子の添加量は銀コロイド微粒子の量を1としたとき、重量比で0.3である。この混合液にPTFEディスパージョンを所定量加え、イソプロピルアルコールを添加する事で自己組織化させる。この沈殿物を濾紙で濾過し、泥漿を銀メッキ発泡ニッケル板上に塗り込み、 10 kg/cm^2 の圧力でプレスして内部に押し込むことで反応層を形成する。前記鱗片状銀微粒子の代わりに或いはそれと一緒に線状銀微粒子を用いてもよい。さらに裏から低分子量のフッ素樹脂（ダイキン社製、商品名ルブロン）にエタノールを加え糊状にしたものを押し込み、ガス供給層とする。この電極シートをエタノールを溶媒にした抽出器で界面活性剤を除去する。乾燥、ホットプレスにより電極を得る。プレス温度が250～350℃でプレス圧力が5～50 kg/cm^2 でホットプレスすることが好適である。

【0008】また、上記自己組織化沈殿物をろ過、乾燥する事で反応層原料を作製し、この反応層原料にソルベントナフサを加え、餅状にしてロール法で板状にする。また疎水性カーボンとPTFEから成るガス供給層原料を同様にロール法で板状にする。これらを重ね合わせ、ロールすることで0.5mm厚のガス拡散電極シートを得る。このシートをエタノールを溶媒にした抽出器で界面活性剤を除去する。乾燥後、銀網とホットプレスする事でガス拡散電極を得る。このときガス供給層はPTFE多孔体でもよい。

【0009】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0010】実施例1

銀コロイド（田中貴金属工業社製、SAG-01、平均粒径0.1ミクロン）4部（重量、以下同様）にトライトン（界面活性剤）を1部、水9部を加え、更に、鱗片状銀微粒子等（田中貴金属工業社製、試作品、大きさ10ミクロン、厚さ0.1ミクロンの鱗片状銀微粒子と太さ0.1ミクロン、長さ10ミクロンの線状銀微粒子の

混合物）2部を超音波分散機で分散させる。これにPTFEディスパージョンD-1（ダイキン工業社製）1部を加え、攪拌混合した後にエタノールを20部加え、攪拌する事で自己組織化させる。この沈殿物を孔径0.8ミクロンの濾紙で濾過し、泥漿を0.3mm厚に銀メッキ発泡ニッケル体（12×28センチ角）上に塗り込み、 10 kg/cm^2 の圧力でプレスして内部に押し込むことで反応層を形成する。さらに裏から低分子量のフッ素樹脂（ダイキン社製、商品名ルブロン）にエタノールを加え糊状にしたものを押し込みガス供給層とする。80℃で3時間乾燥、常温プレス40 kg/cm^2 、60秒間、250℃で1分間ホットプレス、冷却する事で電極を得た。この電極の酸素還元性能を測定したところ、30 A/dm²で0.83 V (vs. RHE)の高い性能が得られた。

【0011】比較例1

乾燥した銀微粒子（三井金属鉱業社製、3010、平均粒径0.11ミクロン）5部にトライトンを1部、水9部を加え超音波分散機で分散させる。これにPTFEディスパージョンD-1（ダイキン工業社製）1部を加え、攪拌混合した後にエタノールを20部加え、攪拌する事で自己組織化し、孔径0.8ミクロンの濾紙で濾過した。泥漿を0.3mm厚に銀メッキ発泡ニッケル体（12×28センチ角）上に塗り込み、 10 kg/cm^2 の圧力でプレスして内部に押し込むことで反応層を形成する。さらに裏から低分子量のフッ素樹脂（ダイキン社製、商品名ルブロン）にエタノールを加え糊状にしたものを押し込みガス供給層とする。その後は実施例1と同様に電極を作製した。この電極の酸素還元性能を測定したところ、30 A/dm²で0.67 V (vs. RHE)と著しく低い性能しか得られなかった。

【0012】比較例2

銀コロイド（田中貴金属工業社製、SAG-01、平均粒径0.1ミクロン）5部にトライトンを1部、水9部を加え、超音波分散機で分散させる。これにPTFEディスパージョンD-1（ダイキン工業社製）1部を加え、攪拌混合した後にエタノールを20部加え、攪拌する事で自己組織化させる。この沈殿物を孔径0.8ミクロンの濾紙で濾過し、泥漿を0.3mm厚に銀メッキ発泡ニッケル体（12×28センチ角）上に塗り込み、 10 kg/cm^2 の圧力でプレスして内部に押し込むことで反応層を形成する。さらに裏から低分子量のフッ素樹脂（ダイキン社製、商品名ルブロン）にエタノールを加え糊状にしたものを押し込みガス供給層とする。80℃で3時間乾燥、常温プレス40 kg/cm^2 、60秒間、250℃で1分間ホットプレス、冷却する事で電極を得た。この電極の酸素還元性能を測定したところ、30 A/dm²で0.63 V (vs. RHE)と著しく低い性能しか得られなかった。

【0013】実施例2

疎水性カーボンブラック（No. 6、平均粒径500 Å、試作品、電気化学工業社製）2部に5%トライトンを80部加え、ジェットミルで平均粒径0.5ミクロンに分散させる。銀コロイド（田中貴金属工業社製、SAG-01、平均粒径0.1ミクロン）7部（銀のみの重量）と鱗片状銀微粒子等（田中貴金属工業社製、試作品、大きさ10ミクロン、厚さ0.1ミクロンの鱗片状銀微粒子と太さ0.1ミクロン、長さ10ミクロンの線状銀微粒子の混合物）2部（銀のみの重量）を加え、超音波分散機で分散させる。これにPTFEディスパージョンD-1（ダイキン工業社製）2部を加え、攪拌混合した後にエタノールを100部加え、攪拌する事で自己組織化させる。この沈殿物を1ミクロンの濾紙で濾過し、乾燥後反応層原料とする。

【0014】別に、疎水性カーボンブラック（No. 6、平均粒径500 Å、試作品、電気化学工業社製）2部に6%トライトンを50部とPTFEディスパージョンD-1（ダイキン工業社製）1.2部を分散させる。この分散液にイソプロピルアルコールを50部加え自己組織化させ、濾過、乾燥する事でガス供給層原料を形成させた。この反応層原料とガス供給層原料にそれぞれソル

ベントナフサを加え、餅状にしてロール法で板状にする。これらの反応層シートとガス供給層シートを重ね合わせ、ロールすることで0.5mm厚のガス拡散電極シートを得る。80℃で3時間乾燥、界面活性剤をエタノール抽出装置で除去する。乾燥後、銀網と共に50kg/cm²で340℃、60秒間プレスする事で電極を得た。この電極の酸素還元性能を測定したところ、30A/dm²で0.836V（vs. RHE）の高い性能が得られた。

【0015】

【発明の効果】本発明のガス拡散電極は、鱗片状銀微粒子及び／又は線状銀微粒子を添加した反応層を有しているから、銀微粒子とPTFE微粒子の混合分散の程度が高くても電気抵抗が増大せず高い電極性能を有する高性能な銀系ガス拡散電極を提供できる。かつそのためのガス拡散電極用の反応層原料を提供できる。球形の触媒銀微粒子間の導電路のつなぎ役として鱗片状又は線状の銀微粒子を使用することにより、PTFE微粒子で隔離されて反応に関与できなかった銀微粒子から効率よく電子を受け渡しできるようになったため、ガス拡散電極の性能を極限まで引き出すことができる。

フロントページの続き

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 古屋 長一

山梨県甲府市中村町2-14

Fターム(参考) 4K011 AA03 AA11 AA19 AA68 BA03

BA04 BA06 CA04 DA02 DA03

DA11